

# POLIMERIZACIÓN DEL 2-VINILDIBENZOTIOFENO POR MEDIO DE RADICALICA VIVIENTE DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMO.

A. Avila Ortega\*, R. Montiel Campos, H. Vázquez-Torres

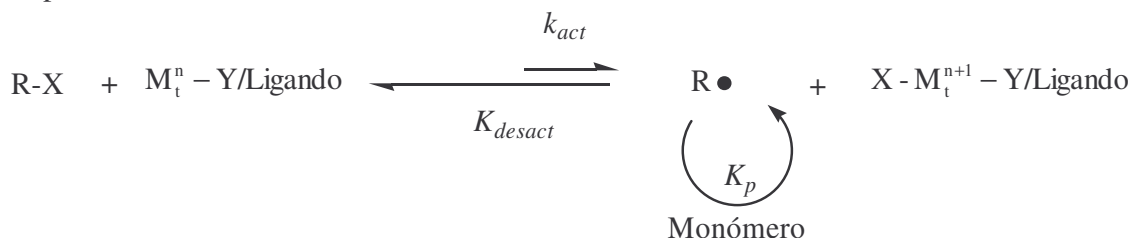
Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.  
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Apdo. Post. 55-534, México, D.F., C.P. 09340, México.  
alao@xanum.uam.mx

Resumen: Se presentan los resultados de la polimerización radicalica por transferencia de átomo del 2VDBT usando el sistema de catálisis Cu(I)Br/N,N,N',N',N'-pentametildietilentriamina (PMDETA) en benceno, como solvente, y en masa a una temperatura de 80 °C en atmósfera de nitrógeno. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear protónica y de 13-carbono, y por GPC para evaluar el  $M_n$  y su polidispersidad ( $M_w/M_n$ ).

## Introducción.

La síntesis de polímeros con una arquitectura y funcionalidad bien definidas ha sido de gran interés en la química de polímeros. Para obtenerlos se usan generalmente técnicas de polimerización viviente, las cuales se llevan a cabo en ausencia de reacciones irreversibles de transferencia y terminación de cadena.<sup>1-3</sup> La mayoría del los trabajos académicos e investigaciones industriales se centran en polimerizaciones aniónicas, catiónica, de coordinación y de apertura de anillo. El desarrollo de métodos de polimerizaciones de radicalica “viviente” controlada ha sido un éxito en la química polimérica porque los procesos de polimerización con radicales son generalmente más tolerantes a diversos grupos funcionales e impurezas, por lo cual este método va ganando importancia para la producción de polímeros industriales.<sup>4</sup>

La polimerización radicalica de transferencia de átomo (ATRP) comprende la transferencia reversible de un átomo de un radical R al metal de transición formando, así, especies o radicales R•, capaces de propagarse al monómero y, de esta forma, oxidar el metal de transición  $X-M_t^{n+1}$  (esquema I ; X, Y = átomos de halógeno, L= ligando). Idealmente, este ciclo de activación/desactivación mantiene muy baja la concentración de los radicales libres ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M) mientras que la concentración de las cadenas que crecen es generalmente más grande ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M). Esto permite una iniciación cuantitativa mientras se mantiene baja la probabilidad de terminación por acoplamiento radical-radical. Sin embargo, la terminación no puede evitarse del todo dada una cantidad finita de radicales.<sup>5</sup>



El 2-vinildibenzotiofeno (2VDBT) es un monómero que ha sido polimerizado por radicales libres por otros autores en donde se obtiene una alta polidispersidad ( $M_w/M_n = 7$ ) atribuida

en parte a la poca solubilidad de polímero en el solvente usado.<sup>6</sup> Sin, embargo recientemente se ha logrado polimerizar el 2VDBT por aniónica viviente en donde se demuestra su carácter viviente y un buen control de la polidispersidad, cuyo valor resultó menor a 1.1).<sup>7</sup> En el presente trabajo se informan los resultados, obtenidos por primera vez, sobre la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo del 2VDBT.

## **Sección Experimental**

### Materiales y procedimiento

Monómero: el 2VDBT fue sintetizado y purificado de acuerdo a la literatura, y una vez que fue purificado, se disolvió en benceno anhidro y desgasificado con ciclos de vacío; se dejó en agitación por 24 horas con hidruro de calcio en atmósfera de nitrógeno, al cabo de este tiempo la solución se filtró dentro de una caja de guantes. Luego a la solución monomérica se le aplicaron 3 ciclos de vacío. El iniciador, 2-metil bromopropionato (Aldrich), el catalizador, CuBr (Aldrich) y el ligando PMDETA (Aldrich) fueron usados sin ninguna purificación previa.

### Polimerización

El monómero se pesó en un vial de vidrio en presencia de N<sub>2</sub> dentro de una caja de guantes; se añadieron el catalizador, el ligando y el iniciador con una jeringa.

La mezcla contenida en el vial se selló con una septa y fue sujeta a 3 ciclos de vacío /nitrógeno. Finalmente el vial se sumergió en un baño de aceite a 80 °C. Después de cierto tiempo, el vial se abrió y se añadieron 2.5 ml de THF.

Los polímeros obtenidos se disolvieron en THF y se hicieron pasar a través de una columna de alúmina para eliminar el catalizador; luego se evaporó el solvente y se secaron en una estufa a vacío.

### Caracterización de los polímeros

Los espectros de resonancia magnética nuclear de 13-carbono y protónica se obtuvieron con un espectrómetro marca Bruker de 500 MHz, disolviendo los polímeros en cloroformo deuterado y usando el tetrametilsilano como estándar. La conversión de monómero en polímero se determinó por medio de RMN protónica. Para la obtención de la Tg se usó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de marca TA Instruments 2920 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en flujo de N<sub>2</sub> de 50 cc/min. El peso molecular numeral promedio,  $M_n$  y su distribución ( $M_w/M_n$ ) se determinaron con un Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC) marca Watters con un refractómetro diferencial R-401, acoplado con una columna de Plgel de 5  $\mu$ , con un flujo de 1 ml/min, usando tetrahidrofurano (THF), como fase móvil, y estándares de poliestireno para la construcción de la curva de calibración.

## **Resultados y Discusión.**

En la Tabla I se muestran los experimentos realizados, tanto en masa como en benceno, en donde se expresan los componentes de reacción en términos de relaciones molares, así como las condiciones experimentales usadas. En esta tabla se puede observar que la conversión más alta se obtuvo en el experimento 1; en contraste, el experimento 4 presentó la conversión más baja, aun cuando la polimerización se dejó proceder por 70 horas.

En todos los casos se obtuvieron polímeros del 2VDBT con una baja polidispersidad ( $M_w/M_n < 1.2$ ). Es importante destacar el hecho de que con concentraciones bajas de iniciador ( $< 1$  M) se logró un bajo valor de polidispersidad ( $M_w/M_n < 1.1$ ), es decir que la polimerización estuvo mejor controlada, como se puede apreciar en los cromatogramas de los experimentos 2 y 3 de la Figura 1 y la Tabla I.

**Tabla I.** Polimerización radicalica por trasferencia de átomo del 2VDBT, usando Cu(I)Br/PMDETA y 2-bromopropionato como sistema catalizador.

Exp	Solvente	[2VDBT] (mol)	Cu(I)Br (mol)	PMDETA (mol)	[I] (mol)	Conv (%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	$M_n^b$	$M_w/M_n^b$
1	benceno	40	1	1	2	86	15	1500	1.2
2	masa	40	1	1	1	55	16	3200	1.09
3	masa	40	1	1	1	66	60	4600	1.04
4	benceno	40	1	1	0.5	41	70	7800	1.05

<sup>a</sup>La conversión se determino por RMN protónica

<sup>b</sup>Se determinó por GPC usando estándares de poliestireno en la curva de calibración.

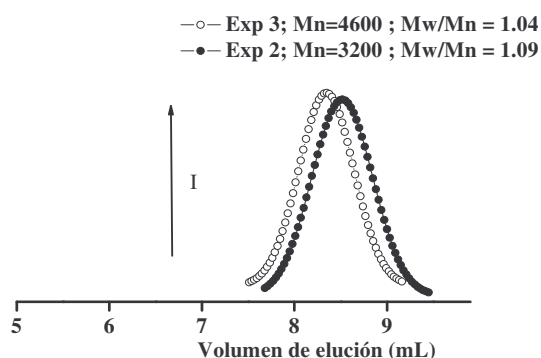


Figura1. Cromatograma de GPC de los polímeros obtenidos en los experimentos 2 y 3

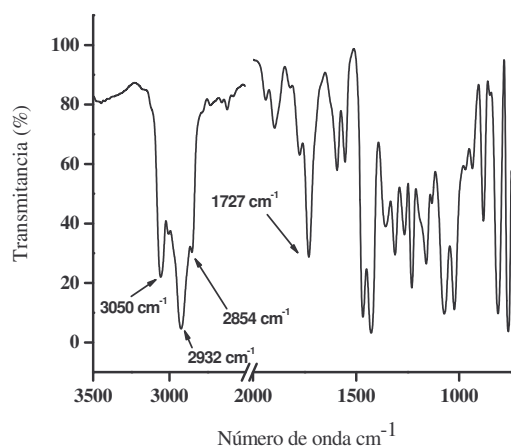
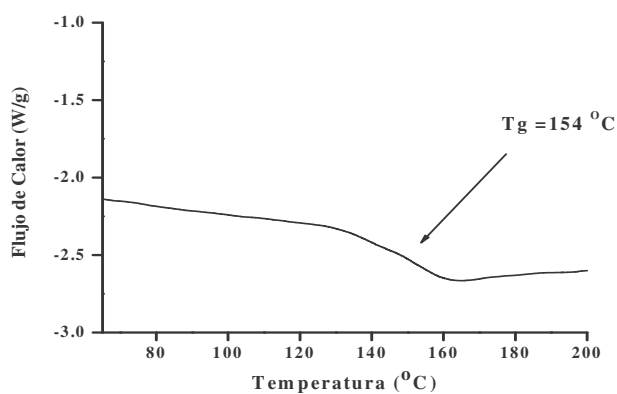
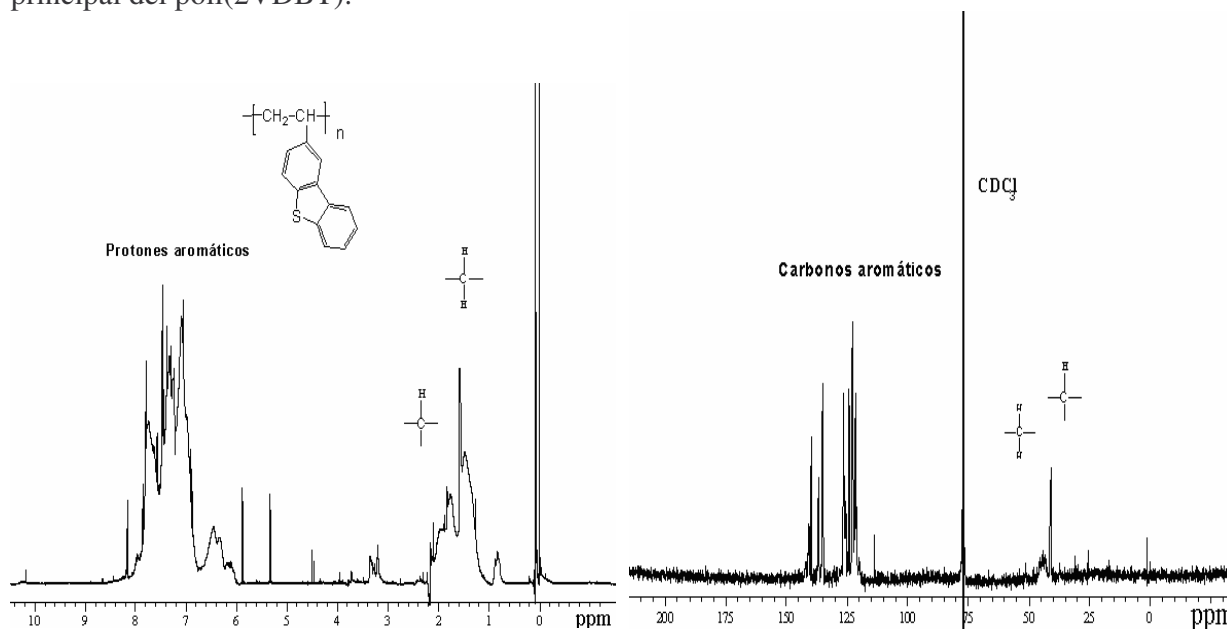


Figura 2. Espectro de FT-IR del polímero obtenido en el experimento 3.

En la figura 2 se presenta el espectro de FT-IR del experimento 3, donde se observan las bandas de absorción debidas a la vibración de C-H en 2932 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  de la cadena principal del polímero, así como una señal a 1727  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la funcionalidad de polímero (grupo carbonilo) procedente del 2-bromopropionato. Esta señal se observó en todas las polimerizaciones iniciadas con este iniciador. La banda de la vibración de los enlaces C-H aromáticos del polímero se aprecia en 3060  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de RMN protónica (Figura 3) se observan las bandas de protones metilénicos y metínicos correspondientes a la cadena principal del polímero (R3), así como las señales de los protones aromáticos del dibenzotiofeno.

En la figura 4 se tiene el espectro de RMN de  $^{13}$ -carbono, donde se confirma la presencia de carbonos del grupo metileno y del grupo metínico, correspondientes también a la cadena principal del poli(2VDBT).



El termograma de DSC del polímero del experimento 3 se muestra en la Figura 5, donde se observa una Tg a 154 °C, valor reportado para el poli(2-vinildibenzotiofeno) que ha sido sintetizado tanto vía radicales libres como por polimerización aniónica.<sup>6,7</sup>

### Conclusiones.

Este es el primer reporte en que se demuestra que el 2VDBT se logró polimerizar controladamente por transferencia de átomo, usando como catalizador el sistema

Cu(I)Br/PMDETA y el 2-bromopropionato. La polidispersidad del poli(2VDBT) obtenido fue baja ( $M_w/M_n < 1.2$ ), y aún más baja ( $M_w/M_n < 1.1$ ) cuando se usó una concentración de iniciador menor a 1 M, tanto en polimerización en masa como en solución de benceno. Es razonable suponer que polimerización vinílica del 2VDBT debe ocurrir por el mismo mecanismo mediante el cual se polimerizan otros monómeros vinílicos que han sido polimerizados por ATRP, y que se han reportado en la literatura sobre este tema de investigación.

### Referencias.

1. Szwarc, M., *Nature* **1956**, 178, 1168.
2. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2657.
3. Webster, O. W., *Science* **1991**, 251, 887.
4. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.G., en *Applied Polymer Science*; Craver, C.D., Carraher, C.E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, **2000**; p 929.
5. Matyjaszewski, K.; Jianhui X., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
6. Shimomura, O.; Sato, T.; Tomita, I.; Suzuki, M.; Takeshi, E., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 2813.
7. Avila-Ortega, A; Vázquez-Torres, H., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* (enviado).